

日 本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日 2 0 0 3 年 3 月 2 5 日
Date of Application:

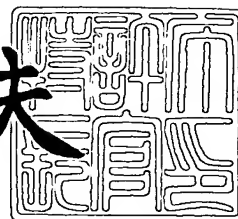
出 願 番 号 特 願 2 0 0 3 - 0 8 1 9 4 0
Application Number:
[ST. 10/C] : [J P 2 0 0 3 - 0 8 1 9 4 0]

出 願 人 東 芝 セ ラ ミ ッ ク ス 株 式 会 社
Applicant(s):

2 0 0 3 年 8 月 6 日

特 許 庁 長 官
Commissioner,
Japan Patent Office

今 井 康 夫



出 証 番 号 出 証 特 2 0 0 3 - 3 0 6 3 1 4 8

【書類名】 特許願

【整理番号】 TSA3017P

【提出日】 平成15年 3月25日

【あて先】 特許庁長官 太田 信一郎 殿

【国際特許分類】 B01J 35/02
B01J 21/06

【発明者】

【住所又は居所】 神奈川県秦野市曾屋 3 0 番地 東芝セラミックス株式会
社 開発研究所内

【氏名】 石井 辰也

【発明者】

【住所又は居所】 神奈川県秦野市曾屋 3 0 番地 東芝セラミックス株式会
社 開発研究所内

【氏名】 周 忠華

【発明者】

【住所又は居所】 神奈川県秦野市曾屋 3 0 番地 東芝セラミックス株式会
社 開発研究所内

【氏名】 近藤 浩之

【特許出願人】

【識別番号】 000221122

【氏名又は名称】 東芝セラミックス株式会社

【代理人】

【識別番号】 100101878

【弁理士】

【氏名又は名称】 木下 茂

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 063692

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 9204946

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 可視光活性型光触媒粒子

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 二酸化チタンが主成分であり、700 w t p p m以上1000 w t p p m以下の窒素のアニオンと、前記窒素濃度の1/30以上1/3以下の炭素のアニオンがドーピングされた粒子であり、前記粒子の粒径が1 μ m以下であることを特徴とする可視光活性型光触媒粒子。

【請求項 2】 二酸化チタンが主成分であり、フーリエ変換赤外分光法により測定したスペクトルが、波数340 \pm 10 cm^{-1} および580 \pm 50 cm^{-1} に吸収ピークを有することを特徴とする可視光活性型光触媒粒子。

【請求項 3】 波長400 nm以上600 nm以下の可視光照射下において、イソプロパノール酸化活性を示すことを特徴とする請求項 1 または請求項 2 記載の可視光活性型光触媒粒子。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、可視光活性型光触媒粒子に関し、より詳細には、可視光の照射に対して活性を示し、このような光触媒活性を利用して、有害物質の分解、消臭、抗菌、殺菌、防汚、防曇等の作用を奏することにより、塗料、繊維製品、シックハウス解消剤、工業排水・排ガス等の無害化処理剤、医用材料等に好適に用いることができる可視光活性型光触媒粒子に関する。

【0002】

【従来の技術】

光触媒は、半導体的性質をもつものが多く、伝導帯と価電子帯とが適当な幅のバンドギャップにより隔てられたバンド構造を有する。

このような光触媒に、そのバンドギャップ以上のエネルギーを有する光を照射すると、価電子帯の電子が伝導帯に励起され、前記価電子帯に正孔、伝導帯に電子を生じる。ここで生じた正孔および電子がそれぞれ、酸化・還元反応を引き起こす。

そのうちの特に強い酸化力を利用して、有害物質の分解、消臭、抗菌、殺菌、防汚等の効果を発揮させることができる。

また、超親水性効果により、水になじみやすくなることから、防曇効果を発揮させることもできる。

したがって、上記のような効果を活かして、現在、塗料、繊維、鏡、医用材料等への応用が提案されており、一部は既に実用化されている。

【0003】

ところで、二酸化チタン光触媒においては、主に、アナターゼ型またはルチル型の結晶があり、二酸化チタンのバンドギャップはそれぞれ、 3.2 eV （波長 387.5 nm に相当）または 3.0 eV （波長 413.3 nm に相当）であるため、励起光としては、それぞれ波長 387.5 nm 以下または波長 413.3 nm 以下の短波長光、すなわち、紫外線以外の光は利用されていなかった。

【0004】

しかしながら、太陽光を効率よく利用するためには、その大部分を占める波長 $400\sim700\text{ nm}$ の可視光を利用することができることが好ましい。

また、屋外だけでなく、室内の蛍光灯等の光エネルギーが弱い空間においても反応する光触媒が現在、求められている。

このため、最近では、太陽光および人工光を効率よく利用する目的で、可視光の照射により触媒活性を示す二酸化チタンの開発が種々検討されるようになってきた。

【0005】

例えば、特許文献1には、アナターゼ型二酸化チタンを水素プラズマ熱処理することにより、酸素欠陥を形成し、可視光活性を得る方法が開示されている。

また、二酸化チタンの結晶格子内に窒素をドーピングすることによって、可視光応答性が得られることが開示されている（例えば、特許文献2～4参照）。

【0006】

上記した酸素欠乏型または窒素ドーピングされた二酸化チタンにおいては、酸素欠乏欠陥または $\text{Ti}-\text{N}$ の結合により、二酸化チタン光触媒に可視光活性がもたらされると考えられる。

【0007】

【特許文献1】

特許第3252136号公報

【特許文献2】

特開2001-207082号公報

【特許文献3】

特開2001-72419号公報

【特許文献4】

特開2001-190953号公報

【0008】

【発明が解決しようとする課題】

しかしながら、上記した酸素欠乏型や窒素ドーピング型光触媒は、可視光照射における光触媒活性は低く、また、安定性に劣る等の課題を有していた。

【0009】

このような技術的課題が生じる原因としては、例えば、窒素ドーピングされた二酸化チタンのTi-N結合に基づくXPS（X線光電子分光法）分析によるピークは、空气中で熱処理された試料においては消失しているという報告もあることから、空気と接触している粒子表面においては、酸素欠乏欠陥またはTi-N結合が不安定であることによるものと推測される。

【0010】

本発明は、上記技術的課題を解決するためになされたものであり、可視光照射に対して高い光触媒活性を示すとともに、その光触媒活性が、安定性、持続性に優れている可視光活性型光触媒粒子を提供することを目的とするものである。

【0011】

【課題を解決するための手段】

本発明に係る可視光活性型光触媒粒子は、二酸化チタンが主成分であり、700wtppm以上10000wtppm以下の窒素のアニオンと、前記窒素濃度の1/30以上1/3以下の炭素のアニオンがドーピングされた粒子であり、前記粒子の粒径が1 μ m以下であることを特徴とする。

このように構成された可視光活性型光触媒粒子は、従来の酸素欠乏型または窒素ドーピングされた二酸化チタンによる可視光活性型光触媒に比べて、より優れた光触媒活性を示し、しかも、その光触媒活性は、安定性、持続性に優れたものである。

【0012】

また、本発明に係る可視光活性型光触媒粒子は、二酸化チタンが主成分であり、フーリエ変換赤外分光法により測定したスペクトルが、波数 $340 \pm 10 \text{ cm}^{-1}$ および $580 \pm 50 \text{ cm}^{-1}$ に吸収ピークを有することを特徴とする。

KBr法により測定したフーリエ変換赤外吸収スペクトル (FT-IR) における上記吸収ピークは、窒素および炭素がドーピングされていることに基づくものであり、このため、可視光照射下において、優れた光触媒活性が得られる。

【0013】

前記可視光活性型光触媒粒子は、波長 400 nm 以上 600 nm 以下の可視光照射下において、イソプロパノール酸化活性を示すものであることが好ましい。

イソプロパノール (IPA) 酸化活性を示すことにより、本発明に係る可視光活性型光触媒粒子が、可視光照射に対して優れた光触媒活性を示すものであることが確認される。

したがって、本発明に係る可視光活性型光触媒粒子は、上記のような IPA 酸化活性を示すことにより、可視光照射下において、シックハウスの原因と言われているホルムアルデヒド等のアルデヒド類ガス、車の排ガス NO_x 等の環境汚染物質、ダイオキシン等の環境ホルモン等の人体を害する物質を分解・除去する等の優れた機能を発揮することができる。

【0014】

【発明の実施の形態】

以下、本発明をより詳細に説明する。

本発明に係る可視光活性型光触媒粒子は、二酸化チタンが主成分であり、 700 wt ppm 以上 10000 wt ppm 以下の窒素のアニオンと、前記窒素濃度の $1/30$ 以上 $1/3$ 以下の炭素のアニオンがドーピングされた粒子である。

このように窒素および炭素がドーピングされた光触媒粒子は、従来の酸素欠乏型ま

たは窒素ドープされた二酸化チタン光触媒に比べて、可視光照射下において、より優れた光触媒活性を示すものである。しかも、その光触媒活性の安定性、持続性に優れており、空気と接触した場合であっても容易に失活することはない。

なお、紫外線照射に対する光触媒活性も、従来の二酸化チタン光触媒と同程度以上の性能を示す。

【0015】

前記可視光活性型光触媒粒子における主成分は、二酸化チタンであり、その含有量は、80wt%以上であることが好ましく、より好ましくは、95wt%以上である。

二酸化チタン成分の含有量が80wt%未満である場合は、十分な光触媒活性が得られない。

したがって、20wt%未満の範囲であれば、二酸化チタンの可視光照射による光触媒活性を損なわない限り、他の無機化合物等を混合した複合粒子を用いることもできる。

二酸化チタンに混合される無機化合物としては、例えば、シリカ、アルミナ、ジルコニア、マグネシア、酸化亜鉛等を挙げることができる。

【0016】

前記二酸化チタンには、ルチル型（正方晶系）、アナターゼ型（正方晶系）、ブルッカイト型（斜方晶系）の3種の変態があり、いずれもチタン原子に酸素原子が6配位した、ゆがんだ八面体の稜が共有された構造を有している。本発明においては、このうち、光触媒活性を発現させる観点から、ルチル型またはアナターゼ型のものを用いることが好ましく、特に、アナターゼ型が好ましい。

【0017】

本発明においては、この二酸化チタンを主成分とする粒子に、窒素および炭素のアニオンをドープすることにより、可視光活性型光触媒粒子を得る。

ドーパント濃度は、窒素については、700wtppm以上10000wtppm以下であることが好ましく、より好ましくは、1500wtppm以上5000wtppm以下である。

前記窒素の濃度が700wtppm未満である場合は、可視光照射に対する十

分な光触媒活性が得られず、特に、初期活性の立ち上がりが遅く、しかも、立ち上がり勾配が小さく、可視光の強度や用途等によっては、その目的を十分に達成することが困難な場合がある。

また、炭素の濃度は、これも十分な可視光活性を得る観点から、上記窒素の濃度の $1/30$ 以上 $1/3$ 以下であることが好ましい。

【0018】

上記窒素および炭素のアニオンのドーピング方法は、特に限定されるものではなく、通常、この種のドーピングにおいて用いられる、熱拡散法、レーザドーピング法、プラズマドーピング法、イオン注入法等の方法を採用して差し支えない。

具体的には、イオン注入装置を用いて、窒素アニオンや炭素アニオン源等からの加速イオンを二酸化チタンターゲットに打ち込む方法により行うことができる。

また、シアン (HCN)、シアン酸もしくはイソシアン酸 (HOCN)、低級アミン (RNH_2 、 R_2NH 、 R_3N)、アゾ、ジアゾ化合物等を含有する溶液、または、これらとアンモニア (NH_3) とを含有する溶液中で、塩化チタン (TiCl_4) 等の溶液状ハロゲン化チタンを加水分解する方法を用いることもできる。あるいはまた、シアン、シアン酸またはイソシアン酸、低級アミン等またはこれらとアンモニアとを含有する窒素またはアルゴン等の不活性ガス気流中で、または、各種炭化水素とアンモニアとの混合ガス気流中で、二酸化チタンを熱処理 (アニール) する方法等によっても行うことができる。

【0019】

なお、上記のように窒素および炭素のドーピングは、それぞれ別の化合物の分解によって行ってもよく、この場合は、炭素および窒素は、同時でも、あるいは、逐次にドーピングしてもよく、また、ドーピング時期についても、その態様に応じて、粒子形成時または形成後のいずれであってもよい。

【0020】

前記二酸化チタン (TiO_2) は、化学量論的には、チタンイオン 1 モルに結合している酸素イオンは 2 モルである。

本発明においては、このような化学量論的な化学組成からなる二酸化チタンに

、窒素および炭素のアニオンをドーピングすることにより、チタンイオン 1 モルに結合している酸素イオンが、化学量論数である 2 モルよりもずれた、すなわち、非化学量論的な数を有するような構造とすることが好ましい。

二酸化チタンがこのような構造をとることにより、可視光照射に対する高い光触媒活性を発揮することができるものと考えられる。

具体的には、チタンイオン 1 モルに対して結合している酸素イオンは、1.9 モル以上 2.0 モル未満となることが好ましい。

【0021】

したがって、ドーピングされた窒素アニオンは、二酸化チタンの結晶の格子間に入っている状態、すなわち、 $Ti-N-O$ の結合状態で、二酸化チタンの Ti と結合していることが好ましい。あるいはまた、二酸化チタンの結晶中の酸素が窒素に置換され、前記ドーピングされた窒素アニオンは、二酸化チタン結晶中の酸素の位置に入っている状態、すなわち、 $Ti-N-Ti$ の結合状態で、二酸化チタンの Ti と結合していることが好ましい。

これらの結合状態のうち、 $Ti-N-Ti$ の方が多いことがより好ましい。

【0022】

前記可視光活性型光触媒粒子の粒径は、十分な光触媒活性および溶媒への分散性等の観点から、 $1\ \mu m$ 以下とし、好ましくは、 $0.01\ \mu m$ 以上 $1\ \mu m$ 以下である。特に、一次粒子が、長径 $10\ nm$ 以上 $100\ nm$ 以下の長球状であることが好ましい。前記粒子の長径は $30\sim 40\ nm$ 程度であることがより好ましい。

このような粒径範囲にある二酸化チタン光触媒粒子は、微粒子であるため、塗料用途等にも、好適に用いることができる。

また、前記一次粒子は、短径と長径の比が $1:2\sim 4$ 程度であることが好ましい。

【0023】

また、本発明に係る可視光活性型光触媒粒子は、フーリエ変換赤外分光法により測定したスペクトルが、波数 $340\pm 10\ cm^{-1}$ および $580\pm 50\ cm^{-1}$ に吸収ピークを有するものである。

KBr 法により測定したフーリエ変換赤外吸収スペクトル (FT-IR) にお

いて、波数 340 cm^{-1} および 580 cm^{-1} 付近に吸収ピークが観測されることは、窒素および炭素がドーピングされていることを表すものである。

このドーピングされた窒素および炭素により、本発明に係る可視光活性型光触媒粒子における Ti-N 結合は安定しており、可視光照射下における光触媒効果が大きいと言える。

【0024】

本発明に係る可視光活性型光触媒粒子は、可視光の照射下において、ホルムアルデヒド、イソプロパノール (IPA) 等の酸化活性を示すものである。

特に、該光触媒粒子 0.2 g を 10 cm 四方に均一層とした試料を容積 1 l のガスバッグ内に入れ、当初イソプロパノールガス濃度を $1500\text{ ppm} \pm 150\text{ ppm}$ とし、前記試料に、紫外線が遮光された蛍光灯光を、波長 420 nm における強度 0.5 mW/cm^2 で 1 時間照射後、生成したアセトンガス濃度が 500 ppm 以上となるものであることが好ましい。

IPA は酸化されると、アセトンを生成する。さらに、酸化反応が進行すると、最終的には、二酸化炭素と水を生成する。このような IPA の酸化反応は、光触媒活性を評価するための標準的な方法の一つとして用いられている。

【0025】

一般に、二酸化チタン等の光触媒活性の評価方法としては、光触媒製品技術協議会の光触媒性能評価試験法 II b (ガスバッグ B 法) が用いられるが、このガスバッグ B 法は、紫外線照射による光触媒活性を評価するものである。

これに対して、本発明においては、可視光照射に対する光触媒活性を評価するために、上記のような独自の評価試験法を採用する。これにより、本発明に係る可視光活性型光触媒粒子が、可視光照射に対して優れた光触媒活性を示すものであることの明確化を図ることができる。

【0026】

以下、本発明に係る可視光活性型光触媒粒子の上記光触媒活性の評価試験法の実施例を説明する。

まず、光触媒粒子 0.2 g を水に分散させて、これを $10\text{ cm} \times 10\text{ cm}$ の石英ガラス板に塗布し、 50°C で一晩乾燥させ、これを試験試料とする。

次に、この試験試料を、容積 1 l のテドラーバッグに入れた後、イソプロパノール（IPA）蒸気を含んだ空気を該テドラーバッグ内に 1 時間循環させ、光触媒粒子のガス吸着を飽和させる。

このテドラーバッグ内の IPA ガス濃度およびアセトンガス濃度をガスクロマトグラフィにより測定し、IPA ガス濃度が $1500 \text{ ppm} \pm 150 \text{ ppm}$ 、アセトンガス濃度が 0 ppm となるように試験ガスを調製する。

そして、前記テドラーバッグを、波長 410 nm 以下の紫外線をカットするフィルムを装着させた蛍光灯を用いて、波長 420 nm における光強度 0.5 mW/cm^2 の光を 1 時間照射後、IPA ガス濃度および IPA の酸化により生成したアセトンガス濃度を測定する。

本発明に係る可視光活性型光触媒粒子は、このときのアセトンガス濃度が 500 ppm 以上となるものであることが好ましく、これにより、優れた可視光活性を示す光触媒であることを明示することができる。

【0027】

上記のような可視光の照射下における IPA の酸化反応の促進作用、すなわち、IPA 酸化活性を示すことは、シックハウスの原因とされているホルムアルデヒド等のアルデヒド類ガス、車の排ガス NO_x 等の環境汚染物質、ダイオキシン等の環境ホルモン等の人体を害する物質を分解・除去する能力を持つことを意味し、可視光活性型光触媒としての優れた機能が発揮されると言える。

【0028】

【実施例】

以下、本発明を実施例に基づきさらに具体的に説明するが、本発明は下記の実施例により制限されるものではない。

【実施例】

窒素 3000 wt ppm および炭素 150 wt ppm をドーブしたアナターゼ型二酸化チタン微粒子（短径約 10 nm 、長径約 30 nm の長球状の一次粒子）を合成し、光触媒粒子を作製した。

【0029】

上記において合成した光触媒粒子について、KBr 法によるフーリエ変換赤外

吸収スペクトル (FT-IR) を測定した。

装置は、Bruker 製 IFS 113 V 型および日立製作所製 260-50 型フーリエ変換赤外分光光度計を使用し、分解能は 4 cm^{-1} で測定した。

測定試料は、乳鉢で KBr と混合し、粉末状とした後、錠剤成型器でペレット状にしたものを用いた。

測定されたスペクトルを図 1 および図 2 に示す。

【0030】

また、上記光触媒粒子について、可視光に対する光触媒活性を評価した。可視光活性評価試験は、下記の方法により行った。

まず、上記により合成した光触媒粒子 0.2 g を水に分散させて、これを $10\text{ cm} \times 10\text{ cm}$ の石英ガラス板に塗布し、 50°C で一晩乾燥させ、これを試験試料とした。

次に、この試験試料を、容積 1 l のテドラーバッグに入れた後、イソプロパノール (IPA) 蒸気を含んだ空気をテドラーバッグ内に 1 時間循環させ、光触媒粒子のガス吸着を飽和させて、試験ガスを調製した。

この試験ガスの IPA およびアセトンのガス濃度をガスクロマトグラフィ (Shimadzu GC-8A、カラム：島津パッキドカラム SBS-100) により測定したところ、IPA は 1500 ppm 、アセトンは未検出 (ND) であった。

そして、前記テドラーバッグを、波長 410 nm 以下の紫外線を遮光するフィルム (富士写真フィルム株式会社製 UV Guard UGP 20WL10) を装着した蛍光灯 (Toshiba FLR 20S, W/M) を用いて、波長 420 nm における光強度 $0.5\text{ mW}/\text{cm}^2$ の光を 5 時間照射した。照射開始から 30 分毎に、IPA ガス濃度および IPA の酸化により生成したアセトンガス濃度を測定した。

この結果を表 1 に示す。

【0031】

[比較例]

従来の窒素ドーピング型二酸化チタン微粒子 (A 社製) (一次粒径 $5 \sim 10\text{ nm}$) について、上記実施例と同様にして、フーリエ変換赤外吸収スペクトル (FT-IR) を測定した。

測定されたスペクトルを図 1 および図 2 に示す。

また、この窒素ドーピング型二酸化チタン微粒子についても、上記実施例と同様に、可視光に対する光触媒活性を評価した。

この結果を表 1 に示す。

【0032】

【表 1】

照射時間		照射前	30 分	60 分	90 分	300 分
実施例	IPA (ppm)	1500	1350	1100	800	0
	アセトン (ppm)	ND	350	880	1300	3300
比較例	IPA (ppm)	1500	1380	1280	1130	150
	アセトン (ppm)	ND	150	420	630	2000

【0033】

図 1 および図 2 に示したように、FT-IR の測定結果は、実施例では、波数 580 cm^{-1} および 340 cm^{-1} において吸収ピークがあり、窒素のみがドーピングされた比較例とはそのピーク位置は異なることが認められた。

前記吸収ピークは、ドーピングされた炭素および窒素に基づくものであり、本発明に係る可視光活性型光触媒粒子において特徴的なものである。

【0034】

また、上記表 1 に示した評価結果から、窒素および炭素のアニオンをドーピングした二酸化チタン光触媒粒子（実施例）は、可視光の照射により、IPA の酸化反応により生成したアセトンガスが検出され、可視光に対する光触媒活性を示すことが認められた。

また、この本発明に係る光触媒は、可視光照射によるアセトンの生成量から、窒素ドーピング型の従来品（比較例）よりも優れた光触媒活性を示すことが認められた。

なお、光を照射しない暗条件においては、変化は観察されなかった。

【0035】

【発明の効果】

以上のとおり、本発明に係る可視光活性型光触媒粒子は、従来の可視光活性型光触媒に比べて、可視光照射に対して高い光触媒活性を示すとともに、その光触媒活性は、安定性、持続性に優れたものである。

このため、本発明に係る可視光活性型光触媒粒子は、その光触媒活性を利用して、有害物質の分解、消臭、抗菌、殺菌、防汚、防曇等の作用を奏することにより、塗料、繊維製品、シックハウス解消剤、工業排水・排ガス等の無害化処理剤、医用材料等の様々な用途に好適に用いることができる。

【図面の簡単な説明】

【図 1】

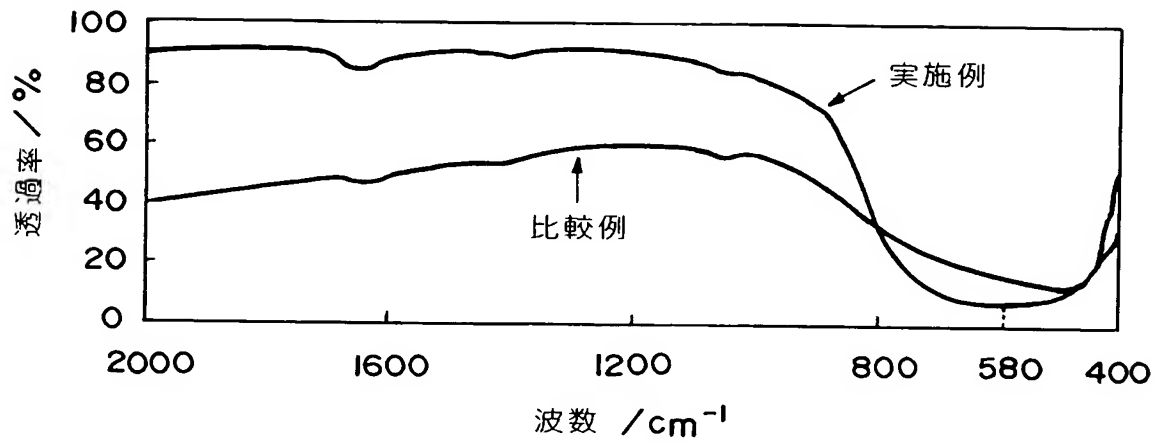
実施例および比較例における光触媒粒子についての赤外吸収スペクトルを示したものである。

【図 2】

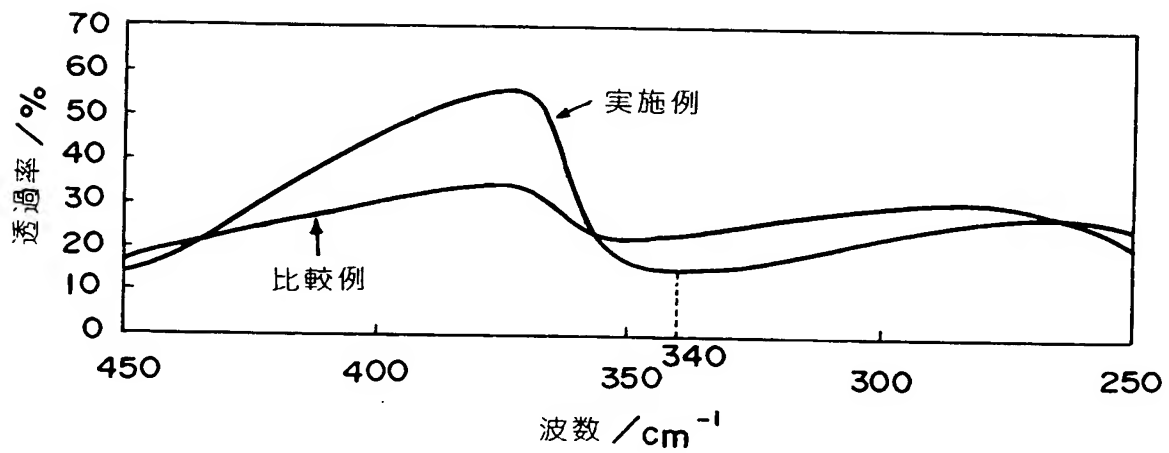
実施例および比較例における光触媒粒子についての赤外吸収スペクトルを示したものである。

【書類名】 図面

【図 1】



【図 2】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 可視光照射に対して従来品よりも高い光触媒活性を示すとともに、その光触媒活性が、安定性、持続性に優れている可視光活性型光触媒粒子を提供する。

【解決手段】 二酸化チタンが主成分であり、700wtppm以上10000wtppm以下の窒素のアニオンと、前記窒素濃度の1/30以上1/3以下の炭素のアニオンがドーピングされた粒径が1 μ m以下の粒子であり、また、前記粒子は、フーリエ変換赤外分光法により測定したスペクトルが、波数340 \pm 10cm⁻¹および580 \pm 50cm⁻¹に吸収ピークを有することを特徴とする可視光活性型光触媒粒子を用いる。

【選択図】 なし

特願 2 0 0 3 - 0 8 1 9 4 0

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[0 0 0 2 2 1 1 2 2]

1 . 変更年月日

1 9 9 0 年 8 月 9 日

[変更理由]

新規登録

住 所

東京都新宿区西新宿 1 丁目 2 6 番 2 号

氏 名

東芝セラミックス株式会社

2 . 変更年月日

1 9 9 9 年 9 月 8 日

[変更理由]

住所変更

住 所

東京都新宿区西新宿七丁目 5 番 2 5 号

氏 名

東芝セラミックス株式会社